

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-131237

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月1日

B 32 B 27/28

1 0 2

6122-4F

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全10頁)

⑭ 発明の名称 多層包装体

⑰ 特 願 平2-253713

⑱ 出 願 平2(1990)9月21日

⑲ 発 明 者 小 田 英 晶 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者 廣 藤 俐 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
⑲ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

多層包装体

2. 特許請求の範囲

- (1) 透湿度(40℃、90%RH 下で測定)が40g/m²・d以上の値を有する樹脂外層(A)、エチレンモノマー単位を20～65モル%含むエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂50～97重量%と、ポリアミド系樹脂45～3 重量%と、少なくとも一種の水溶性あるいはアルコール可溶性の金属化合物 0.005～5 重量%からなる組成物の層(B)、および透湿度(40℃、90%RH 下で測定)が20g/m²・day以下の値を有する樹脂内層(C)からなるガスバリアー性多層包装体。
- (2) 外層(A)がポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートから選ばれる少なくとも一種の樹脂層である請求項1記載の多層包装体。
- (3) 請求項1記載の中間層(B)の金属化合物がアルカリ金属、アルカリ土類金属化合物である多層包装体。

(4) 請求項1記載の中間層(B)の金属化合物がホウ素、珪素、鉄、アルミニウム、リン、亜鉛の化合物である多層包装体。

(5) 請求項1記載の中間層(B)の内側あるいは両側に透明な無機膜を有する多層包装体。

(6) 請求項1～5のいずれかひとつの項に記載の多層包装体よりなるボイル殺菌またはレトルト殺菌用多層包装体。

(7) 請求項1～5のいずれかひとつの項に記載の多層包装体に食品あるいは医薬品を充填し、ボイル殺菌またはレトルト殺菌して得た食品包装体。

3. 発明の詳細な説明

A. 本発明の技術分野

本発明は高度のガスバリアー性を有するが故に食品などの保存性に優れた多層構造体および多層包装体に関し、とりわけ、高度なガスバリアー性および優れた透明性を合わせ持つ点で、従来例を見ないレトルト殺菌用包装材料に関する。

B. 従来技術

特開平4-131237(2)

透明なプラスチック系包装材料、特にフィルム系包装材料は、軽量である点、電子レンジ等による加熱ができる点、内容物が見える点などを大きな特徴としてレトルトあるいはボイル殺菌食品などに広範に使用されている。しかし、プラスチックフィルムはそのガスバリアー性、とくに酸素ガスバリアー性が不足しているために、限られた用途のみに使用されているのが現状である。

エチレンービニルアルコール共重合体樹脂（以下、EVOHと省略することがある。）は現在最高のガスバリアー性を有する熱可塑性樹脂であることは周知の事実であるが、これをレトルト用フィルムに応用した場合、EVOH層の吸水によりレトルト処理後、白味が残る、さらに層間剥離など外観不良が起こるという問題点がある。これに対し、特開平1-253442にはEVOHにポリアミド系樹脂などをブレンドした樹脂を中間層とし、外層材に透湿度の高い樹脂を使用し、内層材に外層材より透湿度の低い樹脂を使用したレトルト可能な透明性、ガスバリアー性に優れたフィルムについての記載があるが、金属化合物を含有させることの

合は、再白化は発生するが、付着水を取り去ることににより透明性が回復し、再白化の残存が見られないのでこの系は使用できた。しかし、例えば共押出フィルム等、二軸延伸しないフィルムの用途も多く、この問題の解決を強く要求されていた。

D. 問題を解決するための手段

本発明者らは、再白化、再白化残存現象について詳しく観察するとともに、この改善方法について検討した。その結果、中間層(B)に、金属化合物を添加した場合に再白化の残存が完全に解消されるという極めて有用な結果を見出した。

再白化、再白化の残存現象の状態、発生メカニズム、改良メカニズムについて十分明らかでないが、EVOH、あるいはPAと相互作用の大きい金属化合物を添加した際の効果が大きいこと、水溶性の化合物として添加した場合に効果が大きいこと等から、水の存在下において、EVOHとPAの一種の相溶化剤的な効果を持つのではないかと考察している。

中間層(B)を形成する樹脂の一つであるエチレンービニルアルコール共重合体(EVOH)とはエチレ

記述はない。また、特開昭62-225535には、EVOHとPAの系に水溶性の金属塩などを添加する記載があるが目的が異なっており、従って構成、使用目的が本発明と異なっている。

C. 本発明が解決しようとする問題

特開平1-253442に記載の多層フィルムで実用上の問題点について述べる。例えば、PA.../EVOHとPAブレンドの無延伸層.../PP...の多層フィルムは、レトルト直後白化するが、短時間で完全に透明化する。これは、上記特許に記載された通りである。しかし、レトルト後、透明化した多層フィルムの表面に水滴が長時間付着した場合に、フィルムが白化（以下、「再白化」と呼ぶ）し、その後水滴を取り去っても、白味が残存している（以下、「再白化の残存」と呼ぶ）。再白化自体は大きな問題ではないが、再白化の残存は外観上問題である。実際の使用において、雨による水滴付着、小売店での陳列棚における結露によって再白化、再白化の残存が発生することが予測され、二重包装の使用などの制限があった。

但し、上記構成において、中間層を二軸延伸した場

と酢酸ビニルの共重合体中酢酸ビニル単位を加水分解したものであれば任意の物を含むものであるが、本発明の目的に適合するものとして特にエチレン単位の含有量が20～65モル％、好適には20～50モル％、とりわけ27～45モル％、酢酸ビニル単位の酸化度が96％以上、とりわけ99％以上のものが挙げられ、メルトインデックス（190℃、2160g）の値としては0.2～60g/10分の範囲が例示される。また、本発明にいうEVOHは5モル％以下の範囲の共重合モノマーで変性されていてもよく、かかる変性モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、高級脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド類あるいはその4級化物、N-ビニルピロリドン、N,N-ブトキシメチルアクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等を例示することができる。

また、中間層(B)を形成する、一方の樹脂である

特開平4-131237(3)

ポリアミド系樹脂(PA)としては、ポリカブラミド(ナイロン-6)、ポリ- ω -アミノヘプタン酸(ナイロン-7)、ポリ- ω -アミノノナン酸(ナイロン-9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリエチレンジアミンアジバミド(ナイロン-2、6)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン4-6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン-6、6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6、10)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン-6、12)、ポリオクタメチレンアジバミド(ナイロン-8、6)、ポリデカメチレンアジバミド(ナイロン-10、8)、あるいは、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン-6/12)、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸共重合体(ナイロン-6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体(ナイロン-6/6、6)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体(ナイロン-12/6、6)、ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート/ヘキサメチレンジアンモニウム

ウムセバケート共重合体(ナイロン-6、6/6、10)、エチレンジアンモニウムアジベート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体(ナイロン-2、6/6、6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン-6/6、6/6、10)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体などが挙げられる。これらのPA類をメチルベンジルアミン、メタキシリレンジアミンのような芳香族アミンにより変性したものも好ましい。またメタキシリレンジアンモニウムアジベートも好ましい。

これらのPA類は一種あるいは二種以上混合した形で使用できる。

これらのPA類の中で、本発明に最も好適なものとしてはカプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体、すなわちナイロン-6/12を主成分とするものが挙げられる。ナイロン-6/12における6成分と12成分の組成は特に制限はないが12成分が5~60重量

%、より好ましくは5~50%であるものが好ましい。また、その相対粘度は2.0~4.0、より好ましくは2.4~3.9の範囲である。

これらのPA類、とりわけナイロン-6/12の縮重合時にポリエーテルジアミン類とジカルボン酸(ダイマー酸等)を添加して、高分子鎖中にポリエーテル結合を有するポリアミドとしても良い。また、縮合時に、NH₂のようなモノアミンやヘキサメチレンジアミンやラウリルアミンのような脂肪族アミンやメタキシリレンジアミンのような芳香族アミンを添加して、ポリアミド中のカルボキシル末端基の量を減少させたものも好ましい。その場合、アミノ基が 5×10^{-3} 当量/g以上でかつカルボキシル末端基が 3×10^{-3} 当量/g以下とすると良い。

さらに、中間層(B)に添加される金属化合物の成分である金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ホウ素、珪素、アルミニウム、鉄、亜鉛、リンなどがあげられる。これらの添加に際して化合物の形は制限されるものではないが、水溶性、あるいはアルコール可溶性の化合物が好ましい。例えば、塩化物、

炭酸塩、水酸化物、硫化物、酢酸塩などの塩類、金属アルコキシド、シラン系カップリング剤が挙げられる。このうち好適には、塩化物、硝酸塩、水酸化物、金属アルコラート、金属アルコキシドが挙げられる。

さらに具体的には、塩化リチウム、水酸化リチウム、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化カリウム、水酸化カリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、塩化第2鉄、塩化亜鉛、ホウ酸ナトリウム、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリエトキシボラン、チタニウムテトライソプロポキシドなどが例示される。

中間層(B)を形成するEVOHとPA、金属との組成比は、50~97重量%:45~3重量%:0.005~5重量%であり、好適には65~85重量%:15~35重量%:0.01~2重量%である。PAの成分が少ないと多層包装体をレトルト処理したときに、波しお、模様等の外観に欠点が出る傾向がある。金属含量が少ないと再白化の残存が発生し、逆に多いと、成形時のゲルの発生、フィルムの着色、強度低下のため好ましくない。

特開平4-131237 (4)

また、中間層(B)には、本発明の目的を損わない範囲で他のポリマーあるいは、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤などを添加することもできる。その他のポリマーとしてはポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリウレタン系樹脂などが挙げられる。さらには、酢酸ビニル、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一成分単位を2〜25モル%含有するエチレン系不飽和単量体(例、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類)、共重合体あるいはそのけん化物をブレンドすることにより積層構造体に柔軟性を付与することも可能である。また、ポリマー以外の添加剤の具体例としては次のようなものが挙げられる。

安定剤：ステアリン酸カルシウム、ハイドロタルサイト類、の金属塩等。

酸化防止剤：2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'

ート等。

着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等。

充填剤：グラスファイバー、アスベスト、マイカ、セリサイト、タルク、ガラスフレーク、バラストナイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、モンモリロナイト等。

とくにマイカ、セリサイト、タルクおよびガラスフレーク、モンモリロナイトから選ばれる充填剤5〜60重量%と上記の組成物(EVOHとPAなどとの組成物)95〜40重量%との組成物を層(B)として用いたとき、ガスバリアー性が向上するので好ましい。これは主としてカップ、トレイなどの容器に対して応用可能である。

上記無機充填材のうち、モンモリロナイトで代表される水膨潤性のフィロケイ酸塩は、通常の熔融ブレンド法でも混練できるが、以下に示す方法で混合すると少量の充填量で効果が発揮され、さらに好ましい。

水を分散媒とするコロイド状のモンモリロナイト分

散液にメチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)等。

紫外線吸収剤：エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等。

可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノバルミテート、硫酸化オレイン酸、ポリエチレンオキシド、カーボンワックス等。

滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレ

散液にメチルアルコール、n-プロパノールあるいはイソプロピルアルコールなどのアルコール、水およびEVOHを添加・加熱かく拌しEVOHを溶解後、通常の方法、すなわち溶液を冷却固化後、粉碎、乾燥し、ペレット化による方法を適用することができる。また、上記のアルコール-水混合溶液などに加熱溶解したEVOH溶液にモンモリロナイトを添加・かく拌後、前記の方法を適用するやり方をとってもよい。あるいは、該EVOH溶液と水あるいは前記のアルコール水混合溶液などを分散媒としてゾルを形成しているコロイド状のモンモリロナイト分散液とを混合・かく拌後、前記の方法を適用してもよい。あるいは、所望の量のモンモリロナイトが均一に分散したEVOH組成物を得る際、予め前述の方法でモンモリロナイトを高濃度で含むEVOH組成物を作成し、これを最終的な希望濃度となるように使用してもよい。また、ペント式混練押出機を使用し、EVOHの融点以上で溶解している中にモンモリロナイトの水系ゾルを滴下させ、混練を実施する方法も適用できる。

中間層(B)を形成する組成物を得るためのブレン

特開平4-131237(5)

ド方法としては、単軸あるいは二軸スクリー押出機（同方向あるいは異方向）、インテンシブミキサー、連続式インテンシブミキサー等による熔融押出後、冷却下にベレット化する方法が用いられる。

このようにして得られた組成物は熔融成形後、シート、フィルムとし、中間層（B）として使用される。成形法は、特に規定されないが、通常の方法を使用することができる。また、EVOHとPAの組成物からなるフィルム、シートを成形後、金属化合物を溶解した溶液中に保持し、金属化合物をフィルム、シート中に含ませる方法も好ましい。また、中間層（B）を二軸延伸（一軸延伸または二軸延伸）して用いる事も可能である。

本発明の多層包装体中で、中間層（B）はガスバリア材の役割を担うものであり、特にその厚みはバリア性能に直接影響する。中間層（B）の厚みとしては10～250 μ の範囲、通常15～100 μ の範囲から選ばれる。

中間層（B）には、必要に応じて、無機膜を被覆することもできる。ここで無機膜は、透明性のある無機

膜が使用可能であるが、100℃を越える場合、とりわけ105～135℃で実施されるレトルト処理に供される場合には耐熱性に対する配慮も必要である。さらに本発明においては、外層の透湿性を高くするほどレトルト後の外観とガスバリア性に好影響をおよぼすなど良好な結果となることが見出された。透湿性を評価する方法としてはJIS-Z-0208に示された方法、すなわち、吸湿剤を入れたカップに任意の厚みのフィルムを取り付け、密封、固定した後、40℃、相対湿度90%に調節された恒湿恒湿装置内に設置し、重量増加速度を測定することにより求める方法が便利である。この方法により測定された透湿度（単位 $g/m^2 \cdot day$ ）が35以上の値、とりわけ50以上、さらに好ましくは100以上の値を示すものを使用した場合にはレトルト処理後の保存時のガスバリア性の回復が速い。

本発明において、好適に用いられる外層（A）の樹脂はPA、ポリエステル、ポリカーボネートであり、最も好適に用いられる外層用の樹脂はPAである。その例としては前述したような各種PAを挙げることができるが、とりわけナイロン-6、ナイロン-66、

膜が望ましい。特に、無機酸化物膜、窒化物膜がコスト、膜強度などの点で望ましい。例えば、酸化アルミニウム（Al₂O₃）類、酸化珪素（SiO₂）類、酸化ホウ素（B₂O₃、以下略）類、酸化ジルコニウム類、酸化チタン類、酸化マグネシウム類、窒化アルミニウム類、窒化珪素類などがあげられる。他に、フッ素化合物、アルカリあるいはアルカリ土類酸化物、これらの複数の化合物などがあげられる。

これらの無機膜は代表的には蒸着法により被覆され、中間層（B）の片面のみに被覆してもよいし、また両面に被覆しても良い。片面のみに被覆する場合はとくにレトルト用の場合は中間層（B）の内面（包装体に充填する内容物面）に設けることが好ましい。また無機膜は薄膜で充分であるが、その厚みは100Å～500Å、好適には200～400Åである。

外層（A）の透湿度は本発明の多層包装体、とりわけ多層フィルム系包材のレトルト処理後の外観とガスバリア性に影響を与える故に注意深い選択が必要である。また、本発明の多層包装体が100℃以下のいわゆるボイル殺菌処理に供される場合は耐熱性の低い樹

ナイロン6/6、6等が挙げられる。この樹脂の厚みは10 μ あたりの透湿度は無延伸品で900～1100 $g/m^2 \cdot day$ である。透湿度は、樹脂層（A）の厚みにほぼ比例する。よって薄いほうが好ましいが、樹脂によっては薄く成形できないもの、薄くしたゆえに強度など不良が発生する場合があります。各樹脂によって好適な範囲は少し異なる。

無延伸ナイロンであれば275 μ 以下、とりわけ110 μ 以下、さらに好ましくは15～40 μ で使用される。二軸延伸ナイロンであれば97 μ 以下、とりわけ、39 μ 以下、さらに好ましくは10～20 μ の厚みで使用できる。他の樹脂としてはポリカーボネート樹脂（10 μ 厚みの透湿度が120～150 $g/m^2 \cdot day$ を挙げることができ、10～38 μ の厚みの範囲で使用することが好ましい。

また、ポリエステル系樹脂も本発明の目的に採用し得る。とりわけポリエチレンテレフタレート樹脂は延伸フィルムの透湿度が厚み10 μ あたりで60 $g/m^2 \cdot day$ であるので15 μ 以下で使用されることが好ましい。

その他本発明の目的に使用可能な、外層（A）に用いられる樹脂のフィルム10 μ あたりの透湿度（カッコ

特開平4-131237(6)

内に表示)を示す。ポリエーテルケトン(143)、ポリサルフォン(490)、ポリエーテルサルフォン(500)、ポリエーテルイミド(218)、ポリイミド(208)、ポリアリレート(510)。一方、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンは透湿度が高い点は、本発明の多層包装体の構成に適しているが、耐熱性が低いため、低温の殺菌などの特殊な用途に限定される。また、ポリプロピレンは透湿度が低い(10 μ あたりで14~35g/g \cdot day)ため、通常その使用は困難である。ポリエチレン類も透湿度が低く、耐熱性も低いため適していない。

外層(A)としては市販のフィルムが使用でき、無延伸ナイロンフィルム(CN)、二軸延伸ナイロンフィルム(ON)、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(OPEET)、ポリカーボネートフィルムなどが好適であるが、とくに二軸延伸フィルムが最良である。

外層(A)に使用する樹脂の透湿度は、単層フィルムの透湿度が測定可能で、これをドライラミネート法で積層したものについてはその単層フィルムの透湿度

で20g/g \cdot day以下、さらに好ましくは10g/g \cdot day以下とすることが好ましく、例えばポリプロピレン60 μ (透湿度:6g/g \cdot day)を用いることにより好適な結果が得られる。ポリプロピレンは耐熱性、ヒートシール性、透明性の点から満足できる結果を得ることができる。多くの目的に対してはポリプロピレンが内層用の樹脂として好適であるが、他の熱可塑性樹脂も使用可能である。例としては、ポリプロピレン以外のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられ、これらの樹脂が単独あるいは積層して使用される。

内層(C)に使用されるフィルムとしては、ナイロンフィルム(CNあるいはON)、無延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPP)、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム等が好適であるが、レトルト性、ヒートシール性を重視した場合、最内層は無延伸ポリ

プロピレンフィルムを使用が望ましい。ドライラミネートにおける接着剤の透湿度に与える影響は小さく、考慮しない。既に積層されている多層包装体(ラミネート品あるいは共押出品)については外層に使用されている樹脂を単層で製膜したフィルムの透湿度をもって多層包装体の外層の透湿度の値に代用することができる。外層が2層以上よりなる場合には構成する樹脂の各々について単層で製膜したフィルムの透湿度から多層からなる外層の透湿度を常法により求めることができる。この透湿度の考え方は以下に述べる内層についても適用できる。

本発明の多層包装体において内層(C)は透湿度が低いことが重要である。内層に使用される低吸水性熱可塑性樹脂としては特に制限はないが、目的によっては透湿度、耐熱性、ヒートシール性、透明性等の点を配慮することにより優れた包材を得ることができる。

まず、一般的に内層の透湿度が低いほど得られる多層包装体の酸素ガスバリアー性を高度なものとすることができる。これは、内層の透湿度が低いほど中間層の相対湿度が低くなるためと信じられる。前述した透

湿度で20g/g \cdot day以下、さらに好ましくは10g/g \cdot day以下とすることが好ましく、例えばポリプロピレン60 μ (透湿度:6g/g \cdot day)を用いることにより好適な結果が得られる。ポリプロピレンは耐熱性、ヒートシール性、透明性の点から満足できる結果を得ることができる。多くの目的に対してはポリプロピレンが内層用の樹脂として好適であるが、他の熱可塑性樹脂も使用可能である。例としては、ポリプロピレン以外のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられ、これらの樹脂が単独あるいは積層して使用される。

ロビレンフィルムの使用が望ましい。内層(C)の透湿度を低くするには樹脂を選択するか、または内層、外層の厚さ比などを調整することにより達成される。また、本発明の積層構造体の一部の層を共押出法によって作成する場合には中間層と内層の主要樹脂は接着性樹脂をはさんで積層する通常の技術が採用される。接着性樹脂としてはポリプロピレン、ポリエチレン、あるいはエチレンとこれと共重合するモノマー(酢酸ビニル、アクリル酸エステルなど)との共重合体等のポリオレフィン類を無水マレイン酸などを付加して変性した樹脂等が使用される。

外層あるいは内層に使用する樹脂には前述したような酸化防止剤、着色剤、充填剤等の添加物を添加しても良い。

本発明の多層包装体は次のような各種の積層方法によって製造可能である。共押出法、ドライラミネート法、サンドラミネート法、押出ラミネート法、共押出法において、外層にPAを用いる場合は中間層との間に接着性樹脂層を必要としない場合があり、工程上有利である。接着性樹脂層を設ける場合には外層と接着

特開平4-131237(7)

性樹脂層を合わせた透過度ができるだけ高くなるように、とりわけ $35\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以上となるように配座することが好ましい。ドライラミネートは外層、中間層、および内層の3層あるいはそれ以上のフィルムを貼り合わせる方法が一般的である。従って、無縫接合は必要に応じて、貼り合わせ前に、希望の位置に接着法により積層することになる。

本発明の多層構造体および多層包装体の層構成としては、他に、次のものも使用できる。(A)/(B)/(A)/(C)、(A)/(B)/(A)/(B)/(C)。これらの各層間には必要に応じて接着層を設けることは自由であるし、また各層間にその他の層、例えば樹脂層を設けることも自由である。

本発明の多層包装体はフィルム包材、とりわけレトルト用のフィルム包材として使用した時、最もその特徴が発揮される。フィルム包材の用途としては食材、パウチ類、真空包装、スキンバック、深絞り包装、ロケット包装が挙げられる。食材はガスバリヤー材を積層したポリプロピレンを主体とした容器にヒートシール法によりシール密封する方法が好適である。本発明

の食材は高度な保水性を有すると同時に透明性に優れ、黄色味なども著していないことから商品価値を高め、また内容物を確認しながらふたを開封できる長所がある。パウチ類は三方シール、四方シール、ピロー、ガゼット、スタンディングパウチなどの形態で使用される。また、バッグインボックスの形で使用することもできる。本発明の多層包装体はフィルム包装以外にカップあるいはトレイ型の容器としても優れた性能を発揮する。この場合内層の樹脂としてはポリプロピレン、高密度ポリエチレン、耐熱性ポリエステル等を用い、フィルム材より厚く $200\sim1200\mu$ とするのが好ましい。この容器の成形法としては内層樹脂の厚手のシートに外層のナイロンと中間層の組成物を共押出ラミネートする方法、あるいはナイロンフィルムと組成物のフィルムの積層体(ドライラミネートあるいは共押出法による)を内層樹脂のシートにドライラミネートあるいはサンドラミネート法などにより積層後、真空圧空成型機で深絞り成形する方法が好適に採用される。

本発明の外層包装体を食材、パウチ、トレイ、カップ類の形で使用した容器はレトルト処理、あるいはボ

イル殺菌処理されるが、これらの処理法としては公知の熱水加熱処理方法および条件を採用することができる。レトルト処理は回収式、置換式、蒸気式、シャワー式、スプレー式等各種の方法が採用される。レトルト処理を実施した直後は、本発明の包材は白色不透明になりやすい。

例えば、本発明の多層包装体のうちフィルム包材として好適な例としては外層に無延伸ナイロン-6フィルム(30μ 、透過度 $300\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)、中間層にEVOHとナイロン-6/12の80:20重量部の組成物のフィルム(50μ)の内側に無縫接着したのち、さらに内層として無延伸ポリプロピレンのフィルム(60μ 、透過度 $6\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)をドライラミネート法で積層したフィルムであるが、このフィルムを食材あるいはパウチとして使用したものをレトルト(120°C 、30分)処理するとレトルト処理直後は白色不透明化する。しかし、風乾後は、完全に透明化する。酸素ガス透過度(以下OTR)も12時間以内にその平衡値に達する。より確実に透明化とOTRの回復を計る場合には通常より強化した乾燥を実施すれば良い。

このようにして得た多層フィルムは保存中に水に接触した場合に再白化するものの、表面水を取り去れば、再び完全に透明性が回復する。

上述した本発明の多層包装体は食品を充填してから必要に応じて公知の手段により内部を脱気状態にしてあるいは窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガスを置換した後に熱シールなどの手段で密封し、次いでボイル殺菌またはレトルト殺菌を行う。

食品としては、そのまま喫食するか、喫食に先立って加熱されるような調理済みまたは半調理の食品類が適している。次に食品の例を示す。

調理済みカレー、調理済みハヤシ、ビーフシチュー、ボルシチ、ミートソース、豚汁、すき焼き、中華あん、八宝菜、肉じゃが、おでん、アスパラガスゆで煮、スイートコーン、マッシュルーム、ツナクリーム煮、コンソメ、ポタージュ等の各スープ類、味噌汁、豚汁、けんちん汁、米飯、赤飯、釜飯、炒飯、ピラフ、粥類、スパゲッティ、そば、うどん、ラーメン、ヌードル、釜飯の素、中華そばの素などの添付用食品類、ゆで小豆、ぜんざい、あんみつ、肉団子、ハンバーグ、ビー

特開平4-131237 (8)

フステーキ、ローストボーク、ボークソテー、コーンビーフ、ハム、ソーセージ、焼魚、焼肉、焼き鳥、ローストチキン、ボークケチャップ、魚肉くんせい、ベーコン、かまぼこ、プリン、ゼリー、ようかん、各種ベトフード類、また、本発明の多層包装体はミカン、ピーチ、パイナップル、チェリー、オリーブ等の果実製品、醬油、ソース、食酢、みりん、ドレッシング、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、味噌、ラードなどの調味料、豆腐、ジャム、バター、マーガリン、果実ジュース、野菜ジュース、ビール、コーラ、レモネード、清酒、焼酎、果実酒、ワイン、ウイスキー、ブランデーなどの容器としても優れている。また、リソール液のような医薬、農薬、化粧品、洗剤、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、四塩化炭素、ガソリン、灯油、石油ベンジン、シンナー、グリース等の有機液状製品、ビタミン剤、ブドウ糖などの医薬用薬液のための容器としても用いる事ができる。

E. 実施例

実施例 1

薬品工業製)を主剤としてタケネート A-10 (武田薬品工業製)を硬化剤として使用した。接着剤の塗布量は 4.0 g/m^2 であった。ラミネート後、 40°C 、3 日間養生を実施した。

このフィルムを $10 \times 10 \text{ cm}$ 寸の四方シールしたパウチとした。内容物は水とした。これをレトルト装置 (鍋田板製作所製、高温高压調理装置試験機、RCS-40RTGN) を使用して、 120°C で 30 分のレトルト処理を実施した。

レトルト処理後、フィルムは白味を帯びていたが、レトルト処理後約 2 時間でフィルムは透明となり、また、デラミ等も無く外観良好であった。

レトルト 1 日後、透明化したパウチ表面に水で濡れた濾紙を置き、濡れたままでさらに 1 日置いた。パウチ表面は、まだらに白化していた。しかし、表面水を拭き取ると、約 30 分で完全に透明性が回復した。

また、同様にレトルドしたパウチより、フィルムを切り出し OXTRAN-10/50A (MOCON 社) にて、外側 65% RH、内側 100% RH の条件で酸素透過量を測定した。レトルト後約 12 時間で $1.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

EVOH としてエチレンモノマー単位の含量が 28 モル%、酸化度が 99.8%、メルトインデックス (190°C 、 2160 g) が 1.2 g/10 ml の樹脂ペレット 79% と PA として PA-6/12 共重合体 [カプロラクタムの単位とラウリルラクタムの単位の重量比が 80/20 で、融点が 196°C で、相対粘度が 2.5] 20% および塩化リチウム 1% (リチウム塩素にして $0.0233 \text{ mol/樹脂 } 100 \text{ g}$) をドライブレンド後、径 30 mm の同方向二軸押出機 (ダイ温度 230°C) で溶融押出し、ブレンドペレットを得た。このブレンドペレットを乾燥した後、径 40 mm のフルフライト型スクリーンと 500 mm 巾のコートハンガーダイ (温度 230°C) を有する押出機を用いて製膜を実施し、厚み 15μ の組成物の透明な無延伸フィルムを得た。

次に、このフィルムを中間層に用い、外層に市販の二軸延伸ナイロン-6 フィルム (ユニチカエンブレム ON、厚み 15μ 、透湿度 $260 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)、内層に市販の無延伸ポリプロピレンフィルム (トーセロ CP、厚み 60μ 、透湿度 $7 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$) を用い、ドライラミネートを実施し、3 層の透明なフィルムを得た。ドライラミネート用接着剤としてはタケラック A-385 (武田

(このときフィルムは透明化していた)。さらに、再白化後再び透明化したフィルムの酸素透過量も $1.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

比較例 1

実施例 1 において、金属塩を添加しないで、他は同様に多層フィルムを得、パウチとした。以下も同様にレトルトを実施した。このパウチもレトルト後約 2 時間で透明化した。1 日保存したのち、表面に濡れた濾紙を置き 1 日保存した後は、まだらに白化していた。風乾した後も一部白化が残っていた。

実施例 2~6

実施例 1 において塩化リチウムに替えて、硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 4.0 g (Ca 原子 $0.024 \text{ mol/樹脂 } 100 \text{ g}$) (実施例 2)、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 5.0 g (Al 原子 $0.023 \text{ mol/樹脂 } 100 \text{ g}$) (実施例 3)、酢酸ナトリウム (CH_3COONa) 2.0 g (Na 原子 $0.024 \text{ mol/樹脂 } 100 \text{ g}$) (実施例 4)、ホウ酸 (H_2BO_3) 1.4 g (B 原子 $0.023 \text{ mol/樹脂 } 100 \text{ g}$) (実施例 5) を添加し、他は同様に評価した。いずれも再白化の残存が無く透明性良好なフィルムが得

特開平4-131237(9)

られた。

実施例 6

4台の押出機とTダイを有するフィードブロック型共押出装置を使用して4層からなる共押出多層フィルムを製作した。構成は外側からポリアミド(三菱化成工業製ノバミッド1020、厚み15 μ)、実施例Iで用いた組成物(厚み15 μ)、接着性樹脂(三井石油化学製アドマーQF-500、厚み10 μ)、ポリプロピレン(三菱化成工業製PY-220、厚み50 μ)であった。以下は実施例I同様に実施した。レトルト後の透明回復性は良好で、水付着後の再白化の残存もなかった。

実施例 7

実施例6と同様にして、多層シートを得て、真空圧空成型機((株)浅野製作所製)を用い熱成形し、口径7cm、高さ3.5cm、底面径6cmの丸形カップを得た。容器の平均厚みは外層からポリアミド(三菱化成工業製ノバミッド1020、厚み12 μ)、実施例Iで用いた組成物(厚み16 μ)、接着性樹脂(三井石油化学製アドマーQF-500、厚み8 μ)、ポリプロピレン(三菱化成工業製PY-220、厚み381 μ)であった。この容器に

水を充填し、蓋材は市販のアルミ系包材を使用してヒートシールした。以下は実施例Iと同様にレトルトした。レトルト後の透明回復性は良好で、再白化の残存もなかった。

実施例 8、比較例 2

実施例IにおいてEVOH組成物のフィルムを得た。次に、電子ビーム蒸着装置を使用し、真空度 1.0×10^{-4} Torrで、上記フィルムの片面(内面)に200オングストロームの酸化珪素膜を蒸着した。このフィルムを使用して、後は実施例Iと同様にレトルトした。

レトルト後のフィルムの外観は良好で、水接触による再白化の残存はなかった。実施例IのEVOH組成物に金属を添加せずフィルムを得た。以下同様に酸化珪素を蒸着し、レトルトした。レトルト後の外観は良好であったが、水接触による再白化後、風乾しても白味が残存した。

実施例 9～12、比較例 3～6

実施例Iにおいて、EVOH組成物の組成を変えた場合を示す。エチレン含量の異なるEVOH、共重合組成の異なるナイロンを用いてもほぼ同様な透明性が

得られた。しかし、エチレン含量の少ない系の方が酸素透過速度が小さく保存性に優れる。一方、PA含量が少ないもの、逆に多すぎるものは外観不良を起こした。金属含量が少ないものは再白化の残存があった。逆に金属含量が多いものは熱成形時にゲルの発生があり使用に耐えなかった。結果を表1に示す。

以下余白

特開平4-131237 (10)

表1

	樹脂組成 (B)						レトルト後の外観		
	EVOH 重量%		PA 重量%		添加剤 重量%		レトルト後の 透明回復性	保存時水接触 による再白化	再白化後、 風乾した後
実施例 10	エチレン 4.4 モル% (HI=5.5)	7.9	Ny-6/12 (共重合比75/25)	2.0	LICI	1	良好	まだらに白化	透明性良好
実施例 11	エチレン 3.2 モル% (HI=1.3)	5.9	Ny-6/12 (共重合比75/25)	4.0	LICI	1	良好	まだらに白化	透明性良好
実施例 12	エチレン 3.2 モル% (HI=1.3)	7.9	Ny-6/12 (共重合比90/10)	2.0	LICI	1	良好	まだらに白化	透明性良好
実施例 13	エチレン 3.2 モル% (HI=1.3)	7.9	Ny-6/6、6 (共重合比95/5)	2.0	LICI	1	良好	まだらに白化	透明性良好
比較例 3	エチレン 3.2 モル% (HI=1.3)	8.9	Ny-6/12 (共重合比90/10)	1.0	LICI	1	まだらに白味 ある	未実施	未実施
比較例 4	エチレン 3.2 モル% (HI=1.3)	4.0	Ny-6/12 (共重合比75/25)	5.9	LICI	1	まだらに白味 ある	未実施	未実施
比較例 5	エチレン 3.2 モル% (HI=1.3)	8.0	Ny-6/12 (共重合比75/25)	2.0	LICI	0.001	良好	まだらに白化	わずかに白味 残存
比較例 6	エチレン 3.2 モル% (HI=1.3)	7.3	Ny-6/12 (共重合比75/25)	2.0	LICI	7	良好	まだらに白化	透明性良好

F. 発明の効果

本発明の多層構造体、および多層包装体は、従来のEVOH系レトルト用包材の実用上の大きな欠点であった、保存中の水に接触した時の、白化の残存を解決するものである。

特許出願人 株式会社クラレ
代理人 弁理士 本多 堅